

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 **★内部 (不得公开)**

学 号: 20720070153457

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

聚丙烯改性聚碳硅烷先驱体法制备碳化硅纤维

**Silicon Carbide Fibers via Polycarbosilane Precursor Route
and with Polypropylene as the Additive**

苏智明

指导教师姓名: 陈立富教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2010 年 3 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 3 月

聚丙烯改性聚碳硅烷先驱体法制备碳化硅纤维

苏智明

指导教师

陈立富

教授

厦门大学

Silicon Carbide Fibers via Polycarbosilane Precursor Route and with Polypropylene as the Additive



A Dissertation Submitted to

Xiamen University in Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy in Materials

By

Zhiming Su

Supervisor: Professor Lifu Chen

College of Materials, Xiamen University

March, 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
论文插图.....	v
论文表格.....	ix
缩略语表.....	xi
第一章 绪论.....	1
1.1 连续 SiC 纤维的应用背景.....	1
1.2 连续 SiC 纤维的制备方法.....	1
1.2.1 化学气相沉积法.....	2
1.2.2 碳热还原法.....	2
1.2.3 粉末烧结法.....	3
1.2.4 先驱体转化法.....	3
1.3 先驱体转化法制备连续 SiC 纤维综述.....	8
1.3.1 聚二甲基硅烷合成.....	8
1.3.2 聚碳硅烷合成.....	9
1.3.3 熔融纺丝.....	14
1.3.4 原丝不熔化处理.....	15
1.3.5 热解.....	21
1.4 论文的立题依据.....	21
1.5 论文拟解决的主要科学问题与创新点.....	22
1.5.1 拟解决的主要科学问题.....	22
1.5.2 创新点.....	23
1.5.3 论文的课题来源.....	23
第二章 实验.....	25
2.1 实验材料及设备.....	25
2.1.1 实验原材料及试剂.....	25
2.1.2 实验设备及仪器.....	25
2.2 SiC 纤维的制备.....	26

2.2.1 共混改性先驱体的制备.....	26
2.2.2 熔融纺丝.....	27
2.2.3 不熔化处理.....	27
2.2.4 热解.....	28
2.3 分析与表征.....	28
2.3.1 溶度参数测试.....	28
2.3.2 熔点测试.....	28
2.3.3 分子量及其分布测试.....	29
2.3.4 流变性能测试.....	30
2.3.5 凝胶含量测试.....	31
2.3.6 红外测试 (FT-IR)	32
2.3.7 核磁测试 (NMR)	32
2.3.8 热分析.....	32
2.3.9 陶瓷产率测试.....	32
2.3.10 力学性能测试.....	33
2.3.11 元素分析.....	35
2.3.12 微观形貌分析.....	36
2.3.13 物相分析.....	38
第三章 无氧电子束交联制备碳化硅纤维	39
3.1 共混改性对先驱体及其熔融纺丝性能的影响.....	39
3.1.1 先驱体结构分析.....	39
3.1.2 PCS 与 PP 的相容性	42
3.1.3 分子量分布.....	44
3.1.4 流变性能.....	47
3.1.5 纺丝性能.....	50
3.2 共混改性对电子束辐射交联性能的影响.....	52
3.2.1 交联丝的凝胶含量.....	52
3.2.2 溶解度和分子量分布.....	56
3.2.3 交联丝的化学结构.....	63
3.2.4 PP 改性 PCS 纤维的无氧电子束交联机理	67
3.2.5 交联丝的强度及表面形貌.....	68
3.3 热解及 SiC 纤维性能.....	70

3.3.1 陶瓷产率.....	70
3.3.2 SiC 纤维元素组成.....	72
3.3.3 SiC 纤维微观结构及晶相.....	73
3.3.4 SiC 纤维强度.....	76
3.3.5 SiC 纤维高温强度保持率.....	80
3.4 本章小结	80
第四章 电子束辐射预交联后热氧化交联制备碳化硅纤维	83
4.1 预辐射对先驱体纤维软化点的影响.....	83
4.2 热氧化交联	84
4.3 升温速率对并丝情况的影响	90
4.4 升温速率对 SiC 纤维强度的影响.....	90
4.5 预交联对 SiC 纤维性能的影响.....	91
4.6 共混改性对无氧辐射与热氧化联合交联的影响.....	93
4.7 本章小结	94
第五章 电子束辐射辅助氧化交联制备碳化硅纤维	95
5.1 电子束辐射对先驱体纤维的影响	95
5.2 低温热处理对先驱体纤维性能的影响.....	99
5.3 SiC 纤维的性能.....	103
5.4 本章小结	108
第六章 总结与展望.....	109
6.1 总结	109
6.2 展望	110
参考文献.....	111
附录：博士期间发表和交流的论文	129
致谢.....	131

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
List of Figures	v
List of Tables	ix
List of Abbreviation	xi
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and applications of continuous SiC fibers	1
1.2 Methods for production of continuous SiC fibers	1
1.2.1 Chemical vapor deposition	2
1.2.2 Carbothermal reduction	2
1.2.3 Powder sintering	3
1.2.4 Polymer precursor pyrolysis.....	3
1.3 Review of production of continuous SiC fibers by polymer precursor route	8
1.3.1 Synthesis of polydimethylsilane	8
1.3.2 Synthesis of polycarbosilane.....	9
1.3.3 Melt-spinning	14
1.3.4 Curing	15
1.3.5 Pyrolysis.....	21
1.4 Rationale of the project	21
1.5 Research plans and innovation of this dissertation	22
1.5.1 Objective of this dissertation.....	22
1.5.2 Innovation of this dissertation.....	23
1.5.3 Funding of this dissertation.....	23
Chapter 2 Experimental	25
2.1 Materials and Equipment	25
2.1.1 Materials.....	25
2.1.2 Equipment and apparatus	25
2.2 Preparation of SiC fibers	26
2.2.1 Synthesis of precursor	26
2.2.2 Melt-spinning	27

2.2.3 Curing	27
2.2.4 Pyrolysis.....	28
2.3 Analysis and characterization	28
2.3.1 Solubility parameter.....	28
2.3.2 Melting point.....	28
2.3.3 Molecular weight and Molecular weight distribution.....	29
2.3.4 Rheological properties	30
2.3.5 Gel fraction	31
2.3.6 FT-IR.....	32
2.3.7 NMR	32
2.3.8 Thermal analysis	32
2.3.9 Ceramic yield	32
2.3.10 Mechanical testing method	33
2.3.11 Chemical analysis	35
2.3.12 Microstructure analysis.....	36
2.3.13 Phase analysis	38
Chapter 3 Preparation of silicon carbide fibers by irradiation in non-oxidative atmosphere	39
3.1 Effects of polypropylene on the properties of precursor and melt-spinnability.....	39
3.1.1 Chemical structural analysis	39
3.1.2 Miscibility.....	42
3.1.3 Molecular weight distribution.....	44
3.1.4 Rheological properties	47
3.1.5 Melt-spinnability.....	50
3.2 Effects of polypropylene on properties of the irradiation-cured fibers.....	52
3.2.1 Gel fraction of irradiation cured precursor fibers	52
3.2.2 Solubility and Molecular weight distribution	56
3.2.3 Chemical structural of cured precursor fibers.....	63
3.2.4 Irradiation curing mechanism of polypropylene-containing polycarbosilane	67
3.2.5 Tensile strength and surface morphology of cured precursor fibers	68
3.3 Pyrolysis of cured fibers and the properties of SiC fibers	70
3.3.1 Ceramic yield.....	70
3.3.2 Chemical compositions of SiC fibers	72
3.3.3 Microstructure and phase structure of SiC fibers	73

3.3.4 Tensile strength of SiC fibers	76
3.3.5 Retention of tensile strength at high temperature	80
3.4 Conclusions	80
Chapter 4 Preparation of silicon carbide fibers by irradiation pre-curing in He plus thermal oxidation curing	83
4.1 Effects of irradiation pre-curing on the softening point of precursor fibers	83
4.2 Thermal oxidation curing	84
4.3 Effects of heating rate during oxidation curing on oxidation curing	90
4.4 Effects of heating rate during oxidation curing on properties of SiC fibers	90
4.5 Effects of irradiation pre-curing on the properties of SiC fibers.....	91
4.6 Effects of polypropylene on the preparation of SiC fibers by irradiation pre-curing plus oxidation curing method.....	93
4.7 Conclusions	94
Chapter 5 Preparation of silicon carbide fibers by irradiation in oxidative atmosphere	95
5.1 Effects of irradiation on the properties of precursor fibers	95
5.2 Effects of heat-treatment on the properties of precursor fibers.....	99
5.3 Properties of SiC fibers	103
5.4 Conclusions	108
Chapter 6 Conclusions and outlook	109
6.1 Conclusions	109
6.2 Outlook	110
References	111
Publications.....	129
Acknowledgements.....	131

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库